

BEST AVAILABLE COPY

優先権主登録

(C) 1974年3月20日

特許頭 ()

昭和 50 年 3 月 20 日

特許庁長官 真 塚 英 雄 殿

1. 発明の名前
ヘッドギア カノウ ブロセイジエニシライロウ
充電可能な合成樹脂材料

2. 発明者
住所 ドイツ連邦共和国 6711 ヘスハイム・レッシングシュトラーセ 11
氏名 ダルハルト・ツップイトラー (外2名)

3. 特許出願人
住所 ドイツ連邦共和国 6700 ルードヴィヒスハイフエン・カール・ポツシユーストラーセ 38
氏名 (名称) (908) バスク・アクチエングゼルシャフト
代表者 ディートマー・ウイグテンベルク
同 ヨアヒム・ヘーゼ

国籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人
住所 東京都渋谷区芝西久保桜川町24番地 友説ビル
氏名弁理士 (5404) 小林 正 雄
平106 電話 (591) 0914番

5. 添付書類の目録
(1) 図面書
(2) 説明書
(3) 翻訳書日本文書及び英訳文
(4) 優先権証明書及び英訳文

特許庁
50.3.20.

1通
1通
各1通
各1通

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

- ⑪特開昭 50-127965
⑬公開日 昭50.(1975)10.8
⑫特願昭 50-33081
⑭出願日 昭50.(1975)3.20
審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号

6681 37

- 52)日本分類
74(HH) 1.2

51) Int.CI²
C08S 9/16

タン、ヘキサン、又はヘロゲン化炭化水素を用いることができる。このような発泡剤含有のステロール重合物は充分に貯蔵可能であり、したがつて費用のかかる技術的手段を要しないで、それを加工の場所に運搬し、そこで発泡させて泡状物質にすることができます。

このような操作法は今までオレフィン重合物を基礎とする発泡可能な材料を製造するためには成功しなかつた。したがつて多くの場合にオレフィン重合物からの発泡可能な材料は、加熱に際しガス状物質を生成しながら分解して材料を膨張させる固体物質を発泡剤として含有している。しかしこの種の材料は型内で発泡させそして融着させて成形体とことができない。なぜならば膨張可能な粒子は、発泡の直後に容積が減少するからである。オレフィン重合物は、炭化水素又は塩基化炭化水素を用いて最終的に、該重合物の軟化点以上の温度において押出機内で混合し、そして押出機から排出して発泡させることができる。この手段により製造された泡状物質粒子も型内で融着させることができない。

第二輯

発明の名称

星抱可能な合成樹脂材料

特許請求の範囲

後記の材料が、オレフィン重合体へのスチロールのグラフト重合物を含有することを特徴とする、熱可塑性合成樹脂及び低分子有機物質の発泡剤から成る発泡可能な合成樹脂材料。

発明の特徴な説明

本発明は、オレフィン重合体物へのステロールのグラフト重合物及び発泡剤を含有する発泡可能な合成樹脂材料に関する。

熱可塑性合成樹脂中に発泡剤を均質に分布させることにより発泡可能な熱可塑性合成樹脂が得られることは公知である。たとえば微粒状のスチロール重合物をガス状もしくは液状の有機発泡剤と接触させることによる発泡可能なスチロール重合物の製法が知られている。これはたとえば水性懸濁液中で行なうことができ、発泡剤として脂肪族炭化水素などとすればブタン、ベン

BEST AVAILABLE COPY

特開 昭50-127965(2)

なぜならば新たな加熱に際して粒子が収縮して型を充満しないからである。

ステロール重合物とオレフィン重合物を混合してこの混合物に発泡剤を混合すると、混合物は発泡可能であるが、得られる泡状物質はわずかな機械的強度しか有せず、冷後に細片になる。

したがつて本発明の課題は、熱可塑性合成樹脂及び発泡剤から、この欠点を有しない発泡可能な合成樹脂材料を提供することであつた。

この課題は本発明によつて、オレフィン重合物のステロールのグラフト重合物を発泡剤と接触させることにより解決される。

本発明による合成樹脂材料は、それが特に未発泡のステロールグラフト重合物及びオレフィン重合物が少ないオレフィン重合物量において~~有しない~~有する性質を有する泡状物質に発泡し得るという利点を有する。たとえば本発明による発泡可能な材料から製造された泡状物質は、特定の溶剤に対し敏感でなく、すなわちこれに溶解されない。したがつて本発明による合成樹脂材料を加工して有利な性質を有する泡状物質になし

うることは予測不可能であつた。

本発明においてグラフト重合物とは、オレフィン重合物の存在下にステロールを重合させることにより得られるオレフィン重合体物へのステロールのグラフト重合物を意味する。グラフト重合物のステロール含量は、好ましくは10～95重量%特に30～90重量%である。グラフト重合物を製造するためには、ステロールのほかにステロールと共重合可能な他のモノマー^{の全量}を、モノマー-VC対し50重量%以下の割で使用することができる。どのような共重合成分としてはたとえば下記のものが用いられる。オーメテルスチロール、核ハロゲン化ステロール、アクリルニトリル、1～8個の炭素原子を有するアルコールとのアクリル又はメタクリル酸エ_nステル、ビニルカルバゾール、あるいは開合可能な二重結合2個を含有する化合物たとえばブタジエン、ジビニルベンゾール又はブタンジオールジアクリレートの少量。

グラフト重合は自体公知の手段により行なわれる。たとえばオレフィン重合物粒子をステロ

空気を遮断して
ール及び重合開始剤と一緒に、無溶媒高温度で押出機の混合室内で溶融することができ、その際ステロールがオレフィン重合物上にグラフト重合する。

オレフィン重合物のうちでは特にエチレン、プロピレン、ブテンー-1又はイソブチレンの重合物が適している。その中でもエチレンの単独重合物及び共重合物が特に優れている。たとえば高圧重合法又は低圧重合法により得られ、0.85～0.965 g/cm³の密度を有するエチレン単独重合物を使用することができる。好ましいエチレン共重合物はコモノマーとして、他のオレフィンあるいはたとえば2～4個の炭素原子を有する酸のビニルエステルたとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル又は1～10個の炭素原子を有するアルコール及びアクリル酸一又はメタクリル酸エステルを含有する。さらに一級化炭素、ステロール、塩化ビニル、二酸化硫黄、スマーリル酸エステル及びマレイン酸エステルも用いられる。オレフィン重合物の混合物、たとえばエチレン共重合物たとえばエチレン及び酢

酸ビニルからの共重合物と高圧法ポリエチレンもしくは低圧法ポリエチレンとの混合物を使用することもできる。

エチレン共重合物中におけるコモノマー含量は、好ましくは1～49重量%特に3～35重量%である。共重合物の溶融指数は広範囲に変動が可能であつて、特に0.1～1000 g/10分(190°C X / 21.6 kg)である。グラフト重合物粒子としては、0.1～5 mm特に0.5～2.5 mmの粒径を有するものが用いられる。

発泡剤としては好ましくは-50～+100°Cの沸点を有する低分子有機物質が用いられる。標準状態でガス状又は液状の脂肪族又は脂環族の炭化水素、たとえばプロパン、ブタン、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、イソブタン、イソペンタン又はイソヘキサンを使用することが好ましい。またハロゲン化炭化水素たとえば塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、ジクロルジフルオルメタン、トリフルオルクロルメタンも適する。さらにエーテルたとえばジメチルエーテルもしくはジエチルエーテル又はケト

BEST AVAILABLE COPY

特開 昭50-127965(3)

ンたとえばアセトンも用いられる。これらの発泡剤は単独で又は混合物として使用することができます。これらは微細なグラフト重合物中に2~15重量%好ましくは4~10重量%の量で含有される。場合により発泡剤含有グラフト重合物に、アルコールたとえばエタノールを1~10重量%の量で発泡剤に追加して混合することも有利である。

発泡剤を含有するグラフト重合物粒子は、微細なグラフト重合物を発泡剤と接触させることにより得られ、接触は常温で常圧又は加圧下に行なわれる。発泡剤は重合物を膨張させて均一に粒子内に分布する。発泡剤を粒子内に均一に分布させるためには、発泡剤含有空気中ににおける約0.5~50時間好ましくは1~30時間の滞留時間が必要である。この粒子は、グラフト重合物を発泡剤の水性懸濁液で処理することによつても得られる。特に好ましくは-10~+100℃の温度で、0.1気圧~50気圧以下の圧力で操作する。発泡剤を過剰に用い、そして重合物が発泡剤の必要量を含有したときに、発

泡剤含有グラフト重合物を発泡剤から分離してもよい。

グラフト重合物は他の物質との混合物に加工することができ、防炎剤、染料、充填剤、触媒剤又は他の重合物質たとえばゴム様物質たとえばポリイソブチレンを含有することができる。

本発明の成形材料を発泡させ、そして発泡した粒子をそのまま使用することが可能である。すなわちたとえば軽量コンクリート用充填材として、土粒凝集剤としてあるいは構築物たとえば~~ケーブルヒント~~電線用包帯に使用することができる。またこの泡状粒子を、同様に泡状であつてよい結合剤と結合させることもできる。泡状粒子はさらに粉碎することが可能で、分散色料の展延剤として用いられる。

下記実施例の部及び%は重量に関する。

実施例1

0.918g/cm³の密度及び4g/10分(1
90℃/216kg)の溶解指数を有する高圧ボ
リエチレンに、過酸化ジベンゾイルを用いてス
テロールをグラフト重合させることにより製造

され、50%のステロール含量を有するステロールグラフト重合物100部を、1mmの粒径及び1~1.5mmの粒子長さを有する微粒子の形で気密に閉鎖された混合機内においてベンタン2部及び塩化メチレン5部と15分間混合する。次いでこの混合物を混合機内に24時間放置すると、発泡剤混合物を均質な分布で含有する発泡可能な粒子が得られる。

発泡剤含有粒子を、ステロール重合物の予偏発泡のため普通の予偏発泡装置を用いて、1.5ゲージ気圧の予偏圧力下に水蒸気で10秒間処理する。粒子は発泡して約30g/gの嵩密度を示し、これはトルオールに不溶である。

実施例2

12%の酢酸ビニル含量、0.935の密度及び4g/10分(190℃/216kg)の溶解指数を有するエチレン-酢酸ビニル共重合物100部に、ステロール1.86部を重合開始剤としての過酸化ジベンゾイル1.2部を用いてグラフト重合させる。ステロール65%を含有するグラフト重合物が得られる。この重合物を1~

1.5mmの粒径に粒状化する。

この粒子を実施例1と同様にして、ただしふ
ンダン3部及び酢酸メチル6部からの混合物と
混合機内で処理すると、発泡剤を均質な分布で
含有する発泡可能な粒子が得られる。

この粒子をます、2.5g/gの嵩密度を示す
予偏発泡粒子が得られるよう、1.5ゲージ気
圧の水蒸気により予偏発泡させると、得られる
粒子は酢酸-ローブチルに不溶である。

実施例3

高圧法ポリエチレン20部をステロール80
部及び過酸化ジクミル0.5部と共に水性懸濁液
中で混合させると、ステロール80%を有する
グラフト重合物が得られる。1.0~2.5mmの粒
径を有する球状粒子を混合機内でベンタン8部
を用いて処理する。12時間の滞留時間後に粒
子を水蒸気で発泡させることができる。得られ
る発泡粒子は18g/gの嵩密度を有し、発泡
させない粒子と異なりトルオールに不溶である。

実施例4

実施例3からのグラフト重合物に、水性懸濁

BEST AVAILABLE COPY

特開 昭50-127955(4)

液中での重合を終えたのち高められた温度又は常温でベンタン 6.8 部を添加する。常温では発泡剤の添加を常圧で行ない 9.0 ℏでは 5 気圧で行なう。12 時間後に圧力が 1.2 気圧に低下して添加が完了する。常圧では吸収に 2.0 時間を必要とする。水蒸気を用いる発泡により、1.8 ~ 2.0 g / g の嵩密度を有する粒子が得られる。

6. 前記以外の発明者

住所 ドイツ連邦共和国 6520 ゲオルムス・メリーケンシュトラーセ 44
氏名 ロータール・ヘルル
住所 ドイツ連邦共和国 6700 ルードヴィッヒスハイフエン・オットワイラー・シュトラーセ 9
氏名 ハインツ・ミュラー-タム

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出願国 ドイツ連邦共和国
出願日 西暦 1974 年 3 月 20 日
出願番号 P 24 13 3219

出願人 バスフ・アクチエングゼルシャフト
代理人 弁理士 小林正雄